

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP2005 / 000389

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 31 JAN 2005
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 005 404.5

Anmeldetag: 03. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung
von Guanidinium-Salzen

IPC: C 07 C, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Stark".

Stark

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

**Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-
Salzen**

Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen

- Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen mit einem Anion, ausgewählt aus der Gruppe
- 5 Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat und Zwischenverbindungen bei diesem Verfahren.
- 10 Guanidinium-Salze sind aufgrund ihrer Eigenschaften ideale Verbindungen zur Verwendung als ionische Flüssigkeiten, nicht-wässrige Elektrolyte, Phasentransferkatalysatoren oder grenzflächenaktive Stoffe. Das Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten wird intensiv erforscht, da die Anwendungsmöglichkeiten vielfältig sind. Übersichtsartikel zu Ionischen
- 15 Flüssigkeiten sind beispielsweise R. Sheldon „Catalytic reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon “Ionic liquids. Green solvent for the future”, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W. Keim „Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse“, *Angew. Chem.*, 112 (2000), 3926-3945;
- 20 T. Welton „Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis“, *Chem. Rev.*, 92 (1999), 2071-2083 oder R. Hagiwara, Ya. Ito „Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions“, *J. Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221-227).
- 25 Nach den klassischen Verfahren können Guanidinium-Salze durch Protonierung von Guanidinen mit starken Säuren oder durch Alkylierung von Guanidinen mit Alkylierungsreagenzien wie beispielsweise Alkyltriflat hergestellt werden. Die Guanidin-Einheit kann hierbei über vielfältige Methoden erhalten werden, beispielsweise durch Umsetzung von Aminen
- 30 mit Thioharnstoffen, Chlorformamidiniumchloriden oder Aminoiminomethansulfonsäuren, wobei die Synthese von komplex

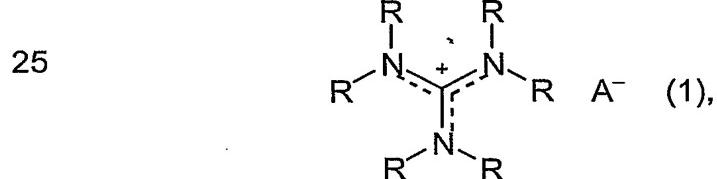
substituierten Guanidinen oft kompliziert und/oder aufwendig ist (D. A. Powell, *J. Org. Chem.*, 68 (2000), 2300-2309; D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1982), 2085-2090).

- 5 Guanidinium-Chloride können auch direkt durch Reaktion von Phosgeniminiumchlorid mit einem sekundären Amin erhalten werden (T. Schlama et al, *J. Org. Chem.*, 62 (1997), 4200-4202). Die Umsetzung zu Guanidinium-Salzen mit Anionen wie beispielsweise Hexafluorophosphat, Tetrafluorborat oder Bistrifluormethansulfonimidat entspricht einer
 10 Umsalzung, wie aus N.M.M Mateus et al, *Green Chemistry*, 5 (2003), 347-352 bekannt. Nachteilig bei dieser Umsalzung ist hierbei, dass die Endprodukte mit Chloridionen verunreinigt sind, da die Abtrennung der parallel entstehenden Ammoniumchloride oft sehr schwierig ist.

- 15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen ohne Verwendung eines Guanidins als Edukt zur Verfügung zu stellen, welches Salze in hoher Reinheit liefert.

- 20 Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Guanidinium-Salze der Formel (1)



- worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
 30 Wasserstoff,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

- gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben,
- wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch
- 5 Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,
- wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können
- und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte
- 10 Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen,
- 15 gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet
- und
- A⁻ ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid,
- 20 Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist,
- mit der Maßgabe, dass nicht alle sechs Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind,
- 25 durch Umsetzung einer Dihalogenverbindung der Formel (2)
- (2)
- 30 worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,

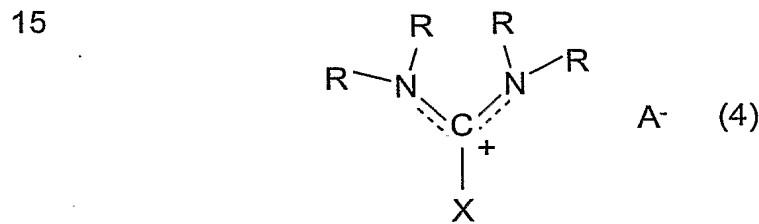
mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind,

mit einer Verbindung der Formel (3)

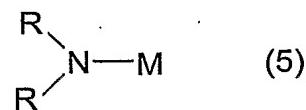


worin A^- eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und Kt^+ ein Proton, R''_3Si , Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann,
10 wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

und anschließender Reaktion der erhaltenen Verbindung der Formel (4)



20 wobei die Substituenten R, X und A^- eine bei Formel (1) oder (2) angegebene Bedeutung haben,
mit einer Verbindung der Formel (5)



25 wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und

M Wasserstoff, R''_3Si , ein Alkali- oder Erdalkalimetall und R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,
30 hergestellt werden können.

- Als Substituenten R des Guanidinium-Kations kommen dabei neben Wasserstoff in Frage: C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, insbesondere Alkylgruppen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen, und gesättigte oder ungesättigte, d.h. auch aromatische, C₃- bis C₇-Cycloalkylgruppen, die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl. Die sechs Substituenten R des Guanidinium-Kations können dabei gleich oder verschieden sein, wobei nicht alle sechs Substituenten gleich Wasserstoff sein dürfen.
- Die C₁-C₆-Alkylgruppe ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl oder Hexyl. Gegebenenfalls Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafuorbutyl.
- Unsubstituierte gesättigte oder teilweise oder vollständig ungesättigte Cycloalkylgruppen mit 3-7 C-Atomen sind daher Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopentenyl, Cyclopenta-1,3-dienyl, Cyclohexenyl, Cyclohexa-1,3-dienyl, Cyclohexa-1,4-dienyl, Phenyl, Cycloheptenyl, Cyclohepta-1,3-dienyl, Cyclohepta-1,4-dienyl oder Cyclohepta-1,5-dienyl, welche mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein können, wobei wiederum die Cycloalkylgruppe oder die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe auch mit Halogenatomen wie F, Cl, Br oder I, insbesondere F oder Cl, CN oder NO₂ substituiert sein kann.
- Ferner können die Substituenten R ein oder zwei, einander nicht benachbarte Heteroatome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe O, C(O), C(O)O, S, S(O), SO₂, SO₂O, N, N=N, NH, NR', PR', P(O)R', P(O)R'O, OP(O)R'O und PR'₂=N enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, gesättigtes oder teilweise

ungesättigtes C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, sein kann.

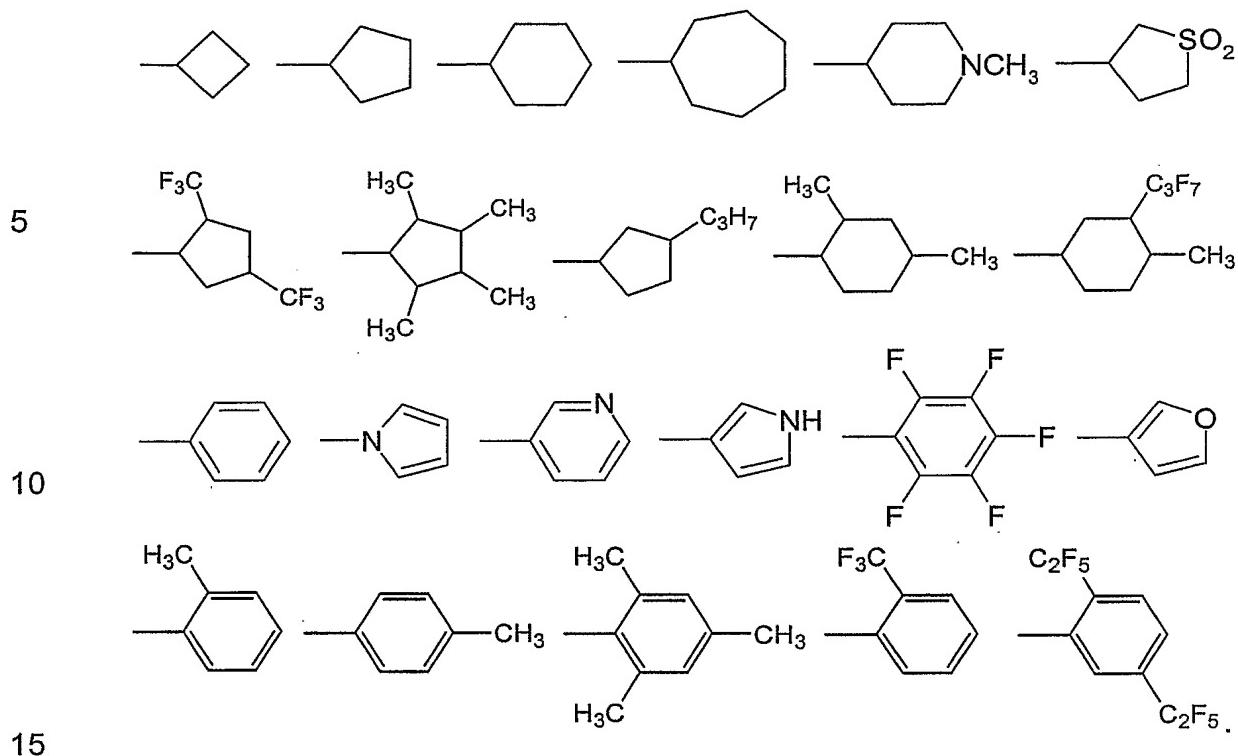
Die Phenylgruppe kann hierbei durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl,
5 NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-C₁-
C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, COOH,
C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂X', SO₂NR'₂, SO₃H oder NHC(O)R' substituiert
sein, wobei X' F, Cl oder Br und R' eine zuvor angegebene Bedeutung hat,
beispielsweise, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-,
10 m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-
Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-
Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-
Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl,
o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-
15 (Trifluormethylsulfonyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-
Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter
bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-,
2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder
3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-,
20 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder
3,5-Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl
oder 2,4,5-Trimethylphenyl.

Als Heterocyclus wird ein gesättigter oder ungesättigter mono- oder
25 bicyclischer heterocyclischer Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern verstanden,
wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können
und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁-
bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃,
SO₂CF₃, C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-
30 Dialkylamino, COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂X', SO₂NR'₂, SO₃H oder
NHC(O)R' substituiert sein kann, wobei X' und R' eine zuvor angegebene
Bedeutung haben.

Der heterocyclische Rest ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Iothiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothienyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinazolinyl oder 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyl.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R des Guanidinium-Kations:

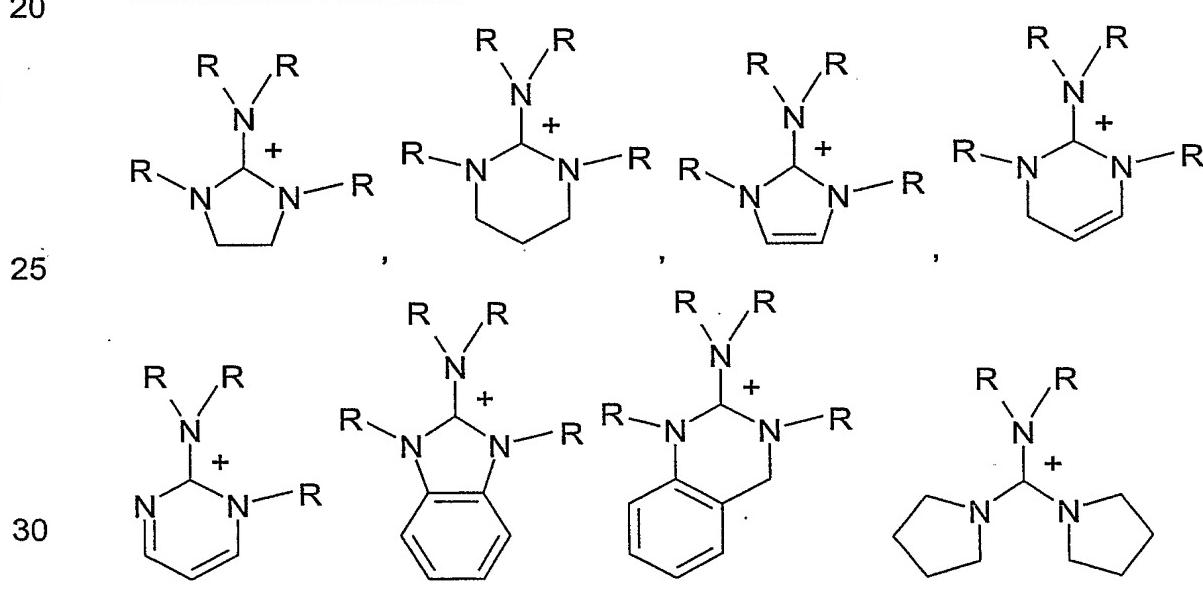
- CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅,
- C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃,
- C₂H₄OCH(CH₃)₂, -SCH₃, -SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂,
- S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₂H₅, -SO₂C₃H₇, -SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃,
- CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -CN, -C₂H₄N(CH₃)CH₃,
- N(CH₃)₂, -N(CH₃)C₃H₅, -N(CH₃)CF₃, -O-C₄H₈-O-C₄H₉, -S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂,
- CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CHF₂,
- CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CFH₂)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃,



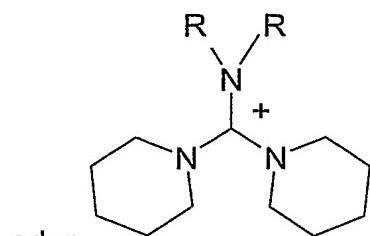
Bis zu vier Substituenten R können auch paarweise derart verbunden sein, dass mono-, bi- oder polycyclische Kationen entstehen.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für solche

Guanidinium-Kationen:



5



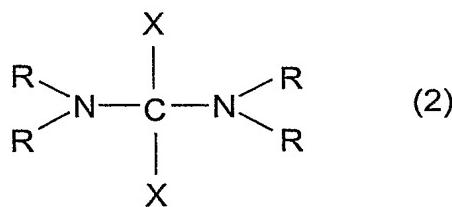
oder , wobei die Substituenten R eine zuvor angegebene oder besondere bevorzugte Bedeutung haben kann.

Gegebenenfalls können die Carbocyclen oder Heterocyclen der zuvor angegebenen Guanidinium-Kationen noch durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂NR'₂, SO₂X', SO₃H oder NHC(O)R' substituiert sein, wobei X' und R' eine zuvor angegebene Bedeutung haben, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus substituiert sein.

15

Dihalogenverbindungen der Formel (2),

20



worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,

mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig

Wasserstoff sind,

sind in der Regel kommerziell erhältlich oder können nach

Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder aus K. Ohno et al., *Heterocycles*, 59

(2003), 317-322, A.A. Kolomeitsev et al., *J. Fluorine Chem.*, 103 (2000), 159-162 oder H. Wittmann et al., *Eur. J. Inorganic. Chem.*, 8 (2001), 1937-

25

30

1948 bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (2), wobei X F oder Cl bedeutet, ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (2),

5 wobei X Cl bedeutet.

Die Verbindungen der Formel (3)



worin A^- eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und

10 Kt^+ ein Proton, R''_3Si , Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann, wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

15 sind in der Regel ebenfalls kommerziell erhältlich oder können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Encyclopedia of Reagents for Organic 20 Synthesis, Ed. Leo A. Paquette, John Wiley and Sons Ltd, 1995, EP 0929558 B1 oder US 6,423,454 für Fluoralkylphosphate, EP 1174941, EP 1205480 oder EP 1229038 für Fluoralkylborate bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

25 Kt^+ ist beispielsweise NH_4^+ , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^+ oder Hg^{2+} , besonders bevorzugt NH_4^+ , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ oder Ca^{2+} , wobei die Ladung in der jeweiligen Salzform der Formel (3) ausgeglichen vorliegt. Für ein zweiwertiges Kation werden zum 30 Ladungsausgleich zwei einwertige Anionen der Formel A^- benötigt. Für den Ladungsausgleich eines zweiwertigen Anions werden zwei einwertige

Kationen Kt^+ benötigt. Die Maßgabe des Ladungsausgleichs gilt selbstverständlich auch für Verbindungen der Formel (1) und Formel (4).

- Das Anion A^- wird aus der Gruppe Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat,
 5 Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ausgewählt.

- Bevorzugt werden Anionen A^- der Formeln
 10 $[\text{R}^1\text{OSO}_3]^-$, $[\text{R}^1\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}^F\text{SO}_3]^-$, $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$,
 $[(\text{R}^F\text{SO}_2)(\text{R}^F\text{CO})\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[(\text{FSO}_2)_3\text{C}]^-$, $[\text{R}^1\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}^F\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_{n}\text{F}_{2n+1-m}\text{H}_m)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[\text{R}^1_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}^1\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{R}^F_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^F\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{BF}_{4-z}\text{R}^F_z]^-$, $[\text{BF}_{4-z}(\text{CN})_z]^-$,
 15 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{OR}^1)_4]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[(\text{CN}_3)\text{C}]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$,
 $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{SCN}]^-$ und $[\text{NO}_3]^-$ ausgewählt,

- worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
 20 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,
 25 wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^F , die nicht α -ständig zu dem Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe - O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können oder eine Endgruppe R'-O-SO₂- oder R'-O-C(O)- besitzen

können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

5

worin die Substituenten R¹ jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

15

wobei die Substituenten R¹ teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen substituiert sein können und

Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei die Substituenten R¹ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

20

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R¹, die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-,

-P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-

25

oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet

30

und die Variablen

n 1 bis 20,

m 0, 1, 2 oder 3,
y 0, 1, 2, 3, oder 4,
z 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

- 5 Als organische Gruppen R^F bzw. R^1 des Anions kommen dabei in Frage:
 C_1 - bis C_{20} -, insbesondere C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppen, C_2 - bis C_{20} -,
insbesondere C_2 - bis C_{12} -Alkenylgruppen oder gesättigte oder ungesättigte,
d.h. auch aromatische, C_3 - bis C_7 -Cycloalkylgruppen, die mit C_1 - bis C_6 -
Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl. Als
10 organische Gruppen für R^1 kommen noch C_2 - bis C_{20} -, insbesondere C_2 -
bis C_{12} -Alkinylgruppen in Frage.

Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei
auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise
Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutensyl, sek.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl, iso-
15 Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, $-C_9H_{17}$, $-C_{10}H_{19}$ bis $-C_{20}H_{39}$;
vorzugsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutensyl, sek.-Butenyl, ferner
bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder Hexenyl.

20 Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei
auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, ist
beispielsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner 4-
Pentinyl, 3-Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, $-C_9H_{15}$, $-C_{10}H_{17}$ bis $-C_{20}H_{37}$,
vorzugsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, 4-Pentinyl, 3-
Pentinyl oder Hexinyl.

25 Die Gruppen R^F sind perfluoriert, d.h. alle Kohlenstoffatome sind nicht mit
Wasserstoff, sondern mit Fluoratomen abgesättigt. Die Gruppen R^1 können
teilweise mit Halogenatomen, insbesondere mit F und/oder Cl, CN oder
 NO_2 substituiert sein.

Für den Fall, dass mehrere R^F bzw. R¹ in einem Anion vorhanden sind, können diese auch paarweise derart durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein, dass mono- oder bicyclische Anionen entstehen.

- 5 Ferner können die Substituenten R^F ein oder zwei, einander nicht benachbarte und nicht zum Heteroatom α -ständige Atome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- oder die Endgruppen R'-O-SO₂- oder R'-O-C(O)- enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, inklusive -C₆F₅, oder ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus sein kann.
- 10

- 15 Ferner können die Substituenten R¹ ein oder zwei, einander nicht benachbarte und nicht zum Heteroatom α -ständige Atome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, inklusive -C₆F₅, oder ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus sein kann.
- 20

- 25 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R¹ bzw. R^F des Anions:
- CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅,
 -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -CH₂OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃,
 -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -CH₂SCH₃, -CH₂SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅,
 -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -CH₂S(O)CH₃, -CH₂SO₂CH₃, -C₂H₄SO₂C₂H₅,

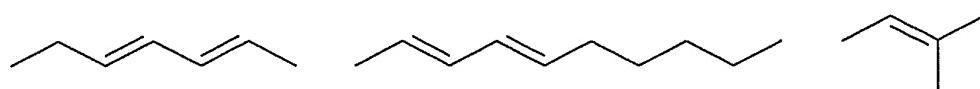
30

-C₂H₄SO₂C₃H₇, -CH₂SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂OSO₂CH₃,
 -CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -C₂H₄N(CH₃)CH₃,
 -CH₂N(CH₃)₂, -C₂H₄N(CH₃)C₃H₅, -C₂H₄O-C₄H₈-O-C₄H₉,

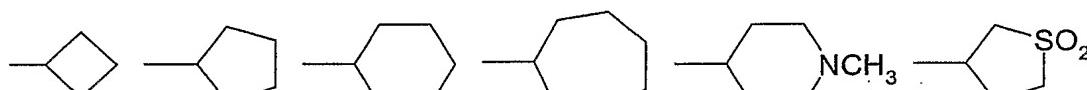
- 15 -

$-C_2H_4S-C_2H_4-N(C_4H_9)_2$, $-CHF_2$, $-CH_2CF_3$, $-C_2F_2H_3$, $-C_3FH_6$, $-CH_2C_3F_7$,
 $-C(CFH_2)_3$, $-CH_2C(O)OH$, $-CH_2C(O)CH_3$, $-CH_2C(O)C_2H_5$, $-CH_2C(O)OCH_3$,
 $CH_2C(O)OC_2H_5$, $-C(O)CH_3$, $-C(O)OCH_3$, $-CH=CH_2$, $-C(CH_3)=CHCH_3$, -
 $CH_2CH=CHCH_3$, $-CH=CHN(CH_3)CH_3$,

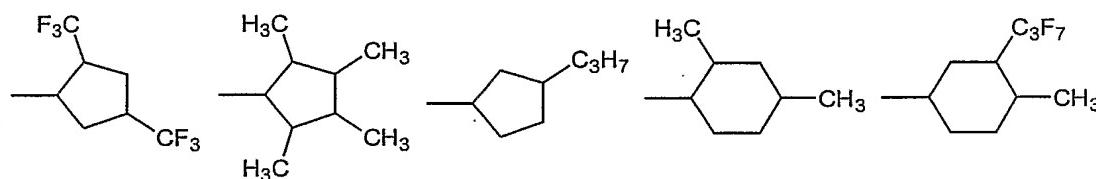
5



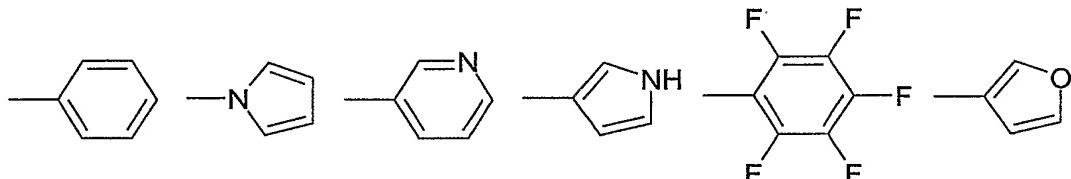
10



15



20



25

$-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-C_4F_9$, $-C(CF_3)_3$, $-CF_2OSO_2CF_3$, $-CF_2N(CF_3)CF_3$,
 $-CF_2OCF_3$, $-CF_2S(O)CF_3$, $-CF_2SO_2CF_3$, $-C_2F_4N(C_2F_5)C_2F_5$, $CF=CF_2$,
 $-C(CF_3)=CFCF_3$, $-CF_2CF=CFCF_3$, $-CF=CFN(CF_3)CF_3$ oder $-CF_2SO_2F$.

30

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind in folgenden einige Beispiele
für Anionen A^- angegeben: $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[(CN)_3C]^-$,
 $[CH_3SO_3]^-$, $[C_8H_{17}SO_3]^-$, $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[C_2H_5SO_3]^-$,
 $[CF_3CF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)(CF_3CO)]^-$,

- $[(C_2F_5SO_2)(CF_3CO)N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_3C]^-$,
 $[(FSO_2)_3C]^-$, $[CH_3C(O)O]^-$, $[C_2H_5C(O)O]^-$, $[CF_3C(O)O]^-$, $[CF_3CF_2C(O)O]^-$,
 $[PF_6]^-$, $[P(C_2F_5)_3F_3]^-$, $[P(C_4F_9)_3F_3]^-$, $[P(CF_3)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_4H)(CF_3)_2F_3]^-$,
 $[P(C_2F_3H_2)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_5)(CF_3)_2F_3]^-$, $[P(C_6F_5)_3F_3]^-$, $[P(C_3F_7)_3F_3]^-$,
5 $[P(C_2F_5)_2F_4]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[(C_2F_5)P(O)O_2]^{2-}$, $[P(C_6F_5)_2F_4]^-$,
 $[(CH_3)_2P(O)O]^-$, $[CH_3P(O)O_2]^{2-}$, $[(CF_3)_2P(O)O]^-$, $[CF_3P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_4]^-$,
 $[BF_3(CF_3)]^-$, $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$, $[BF_3(C_2F_5)]^-$, $[BF_2(CF_3)_2]^-$, $[B(C_2F_5)_4]^-$,
 $[BF_3(CN)]^-$, $[BF_2(CN)_2]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[B(OCH_3)_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$,
 $[B(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2]^-$, $[B(O_2C_2H_4)_2]^-$, $[B(O_2C_2H_2)_2]^-$, $[B(O_2C_6H_4)_2]^-$,
10 $[N(CN)_2]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$.

- Bevorzugte Anionen A^- sind $[CH_3OSO_3]^-$, $[CH_3SO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$,
 $[C_8H_{17}SO_3]^-$, $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, $[C_2F_5SO_3]^-$, $[PF_6]^-$, $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$,
 $[(C_2F_5)_2PF_4]^-$, $[(C_4F_9)_3PF_3]^-$, $[(C_3F_7)_3PF_3]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$,
15 $[(C_2F_5)P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)F_3]^-$, $[N(CN)_2]^-$,
 $[N(CF_3)_2]^-$, $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$.

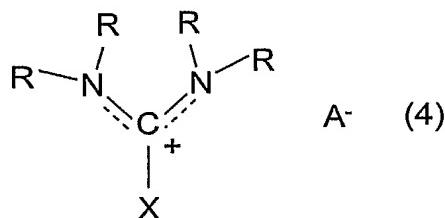
- Bevorzugte Verbindungen der Formel (3) sind
- $Na[SO_3CH_3]$, HSO_3CH_3 , $Na[SO_3CF_3]$, HSO_3CF_3 , $Ca[SO_3CF_3]_2$,
20 $(CH_3)_3Si[SO_3CF_3]$, $CH_3C_6H_4SO_3H$, $Na[C_2H_5SO_3]$, $C_2H_5SO_3H$,
 $Na[CF_3CF_2SO_3]$, $C_2F_5SO_3H$, $Li[(CF_3SO_2)_2N]$, $H[(CF_3SO_2)_2N]$,
 $Li[(C_2F_5SO_2)_2N]$, $Li[(CF_3SO_2)_3C]$, $H[(CF_3SO_2)_3C]$, $Li[(C_2F_5SO_2)_3C]$,
 $K[(FSO_2)_3C]$, $Na[CH_3C(O)O]$, CF_3COOH , $Na[C_2H_5C(O)O]$,
 $H[CF_3CF_2C(O)O]$, $H[PF_6]$, $H[P(C_2F_5)_3F_3]$, $H[P(CF_3)_3F_3]$,
25 $H[P(C_2F_4H)(CF_3)_2F_3]$, $H[P(C_2F_3H_2)_3F_3]$, $H[P(C_2F_5)(CF_3)_2F_3]$, $H[P(C_6F_5)_3F_3]$,
 $H[P(C_3F_7)_3F_3]$, $H[P(C_2F_5)_2F_4]$, $H[(C_2F_5)_2P(O)O]$, $Li_2[(C_2F_5)P(O)O_2]$,
 $H_2[(C_2F_5)P(O)O_2]$, $H[P(C_6F_5)_2F_4]$, $Na[(CH_3)_2P(O)O]$, $Na_2[CH_3P(O)O_2]$,
 $H[(CF_3)_2P(O)O]$, $H_2[CF_3P(O)O_2]$, $Na[BF_4]$, $NH_4[BF_4]$, $K[BF_3(CF_3)]$,
 $K[BF_2(C_2F_5)_2]$, $K[BF_3(C_2F_5)]$, $K[BF_2(CF_3)_2]$, $K[B(C_2F_5)_4]$, $K[BF_3(CN)]$,
30 $K[BF_2(CN)_2]$, $Na[B(CN)_4]$, $K[B(CN)_4]$, $Li[B(OCH_3)_4]$, $K[B(CF_3)_4]$,
 $Li[B(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2]$, $Li[B(O_2C_2H_4)_2]$, $Li[B(O_2C_2H_2)_2]$, $Li[B(O_2C_6H_4)_2]$,

Ag[C(CN)₃], Li[N(CN)₂], Rb[N(CF₃)₂], Na[HSO₄], [H₂SO₄], [H₂SiF₆], Li[ClO₄], Na[ClO₄], Na[SCN] oder H[NO₃].

- Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (3) sind
- 5 H[P(C₂F₅)₃F₃]*5 H₂O, Li[(CF₃SO₂)₂N], H[SO₃CF₃], Ca[(SO₃CF₃)₂],
(CH₃)₃Si[SO₃CF₃], Na[ClO₄], H[SO₃C₆H₄CH₃], H[(CF₃SO₂)₂N], Rb[N(CF₃)₂],
oder H₂SO₄.
- Die Reaktion der Dihalogenverbindungen der Formel (2) mit Verbindungen
10 der Formel (3) kann vorteilhaft in Wasser durchgeführt werden, wobei
Temperaturen von 0°-150°C, bevorzugt 0°-40°C geeignet sind. Besonders
bevorzugt wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt.
- Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösungsmitteln
15 bei Temperaturen zwischen -50° und 150°C stattfinden. Geeignete
Lösungsmittel sind hier mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie
beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran,
Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Methanol,
Ethanol oder Isopropanol oder Gemische untereinander oder mit Wasser.
20 Acetonitril ist ein bevorzugtes organisches Lösungsmittel.
Bevorzugt wird die Reaktion bei 0°-100°, besonders bevorzugt bei 10°-
70°C, ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt.
- Die Reaktion der Dihalogenverbindungen der Formel (2) mit Verbindungen
25 der Formel (3) kann auch ohne den Einsatz von Lösungsmitteln
durchgeführt werden und zwar bei Temperaturen, bei der die
Dihalogenverbindung der Formel (2) flüssig ist.
- Die Reaktionsführung unter Schutzgasatmosphäre ist möglich und für
30 oxidationsempfindliche Edukte zu bevorzugen.
Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (2) mit
Verbindungen der Formel (3) in äquimolaren Mengen oder mit einem

Überschuß der Verbindung der Formel (3) umgesetzt. Bevorzugt wird ein Überschuß von 5 bis 20% an Verbindung der Formel (3) eingesetzt. Für die Reaktion der Verbindungen der Formel (3), die als Gegenion $[N(CF_3)_2]^-$ haben, mit Dichlor- oder Dibromverbindungen der Formel (2), ist es vorteilhaft, die Verbindung der Formel (3) in mindestens zweimolarer Menge einzusetzen.

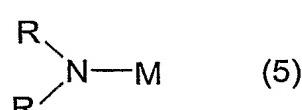
Die aus dieser ersten Reaktion hervorgehenden Verbindungen der Formel (4),



wobei die Substituenten R, X und A^- eine der zuvor angegebenen Bedeutungen oder bevorzugt angegebenen Bedeutungen haben, können mit sehr guter Ausbeute, in der Regel über 80%, vorzugsweise über 90%, isoliert werden. Vorteilhaft ist hierbei, dass die Abtrennung von den dabei entstehenden anorganischen Salzen KtX unproblematisch ist und die Verbindungen der Formel (4) nicht durch Halogenanionen X^- verunreinigt sind.

Die sich anschließende Umsetzung der Verbindungen der Formel (4) mit Ammoniak, Alkyl- oder Arylaminen oder -amiden der Formel (5) wird durch die hohe Elektrophilie des Carbokations angetrieben.

Die Verbindungen der Formel (5)



wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) oder bevorzugt angegebene Bedeutung haben und M Wasserstoff, $\text{R}'_3\text{Si}$, ein Alkali- oder Erdalkalimetall und

R" jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

- 5 sind in der Regel ebenfalls kommerziell erhältlich oder können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder der Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Ed. Leo A. Paquette, John Wiley and Sons Ltd., 1995
10 bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Substituenten R in Formel (5) sind jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20
15 C-Atomen oder gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann.

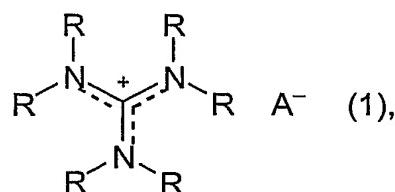
Bevorzugte Verbindungen der Formel (5) sind Ammoniak, Methylamin,
20 Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Butylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Lithiumdimethylamid oder N,N-Diethyltrimethylsilylamin.
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (5) sind Ethylamin,
Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Dicyclohexylamin, N,N-
25 Diethyltrimethylsilylamin oder Lithiumdimethylamid.

Die zweite Reaktion der Chlorformamidiniumsalze der Formel (4) mit Verbindungen der Formel (5) kann bei einer Temperatur durchgeführt werden, bei der mindestens eines der beiden Edukte flüssig ist. Auf den
30 Einsatz von Lösungsmitteln kann dann vorteilhaft verzichtet werden. Bevorzugt findet die Reaktion bei Temperaturen von 15°-100°C, besonders bevorzugt bei 50°-70°C oder Raumtemperatur statt.

- Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -50° und 150°C stattfinden. Geeignete Lösungsmittel sind hier mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie
- 5 beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Methanol, Ethanol oder Isopropanol oder Gemische untereinander oder mit Wasser. Bei Umsetzungen mit einem Silylamin wird bevorzugt ein nicht mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel verwendet, beispielsweise
- 10 Dichlormethan oder Chloroform, bevorzugt Chloroform. Bevorzugt wird die Reaktion bei 10°-70°C, besonders bevorzugt bei 40°-50°C oder Raumtemperatur, durchgeführt.
- Die Reaktion kann jedoch ebenfalls vorteilhaft in Wasser durchgeführt werden, wobei Temperaturen von 0°-150°C geeignet sind. Reaktionen in
- 15 Wasser finden bevorzugt bei Raumtemperatur statt.
- Die Reaktionsführung unter Schutzgasatmosphäre ist möglich und für oxidationsempfindliche Edukte zu bevorzugen. Sie wird ebenfalls bei Normaldruck durchgeführt, wobei die Umsetzung beispielsweise mit
- 20 Ammoniak, Methylamin oder Dimethylamin, das heißt gasförmigen oder leicht flüchtigen Verbindungen der Formel (5) vorteilhafterweise in geschlossenen Gefäßen erfolgt. Man kann Schritt 2 des erfindungsgemäß Verfahrens auch unter Druck führen, wobei ein Druck bis 50 bar vorteilhaft sein kann.
- 25 Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (4) mit Verbindungen der Formel (5) in äquimolarer Menge umgesetzt. Ein Überschuß an Verbindungen der Formel (5) kann vorteilhaft sein.
- 30 Die aus diesem zweiten Schritt hervorgehenden Guanidinium-Salze der Formel (1), wie zuvor beschrieben, können mit sehr guter Ausbeute, in der Regel über 80%, vorzugsweise über 90%, isoliert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Guanidinium-Salze der allgemeinen Formel (1)

5



10

hergestellt, worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, insbesondere 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass nicht alle sechs Substituenten R Wasserstoff sind,

15

oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches Kation entsteht und das Gegenanion A⁻ eine der bei Formel (3) oder eine bevorzugte oder ganz bevorzugte Bedeutung hat.

25

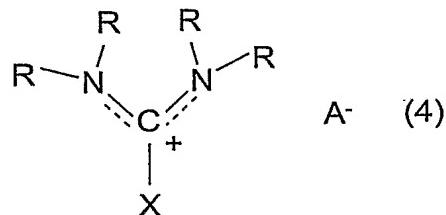
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden ganz besonders bevorzugt Guanidinium-Salze der Formel (1) hergestellt, wobei die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder zwei Substituenten R dermaßen miteinander verbunden sind, dass ein Imidazolidinium-Kation entsteht und das Gegenanion A⁻ eine der bei Formel (3) oder eine bevorzugte oder ganz bevorzugte Bedeutung hat.

30

Die nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Zwischenverbindungen der Formel (4) sind ebenfalls aufgrund ihrer Eigenschaften geeignete Verbindungen zur Verwendung als ionische Flüssigkeiten.

Gegenstand der Erfindung sind daher ebenfalls die Zwischenverbindungen der Formel (4),

5



10

worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

15

Wasserstoff,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

20

haben,

wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

25

wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder

Doppelbindung miteinander verbunden sein können

und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte

Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome

und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-,

-C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-,

25

-P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R'

nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen,

gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen,

unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder

substituierter Heterocyclus bedeutet,

30

X F, Cl oder Br bedeutet,

mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig

Wasserstoff sind und

A^- aus der Gruppe

$[R^1OSO_3]^-$, $[R^1SO_3]^-$, $[R^FSO_3]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[(R^FSO_2)_2N]^-$,
 $[(R^FSO_2)(R^FCO)N]^-$, $[(R^FSO_2)_3C]^-$, $[(FSO_2)_3C]^-$, $[R^1CH_2C(O)O]^-$,
 $[R^FC(O)O]^-$, $[P(C_nF_{2n+1-m}H_m)_yF_{6-y}]^-$, $[P(C_6F_5)_yF_{6-y}]^-$, $[R^1_2P(O)O]^-$,
 $[R^1P(O)O_2]^{2-}$, $[R^2P(O)O]^-$, $[R^FP(O)O_2]^{2-}$, $[BF_{4-z}R^F_z]^-$, $[BF_{4-z}(CN)_z]^-$,
 $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(OR^1)_4]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[(CN_3)C]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$,
 $[ClO_4]^-$, $[SCN]^-$ und $[NO_3]^-$ ausgewählt wird,

wobei $[CF_3SO_3]^-$ ausgenommen ist und

worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes

Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,

wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome

des Substituenten R^F , die nicht α -ständig zu dem Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe - O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können oder eine Endgruppe R'-O-SO₂- oder R'-O-C(O)- besitzen

können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

worin die Substituenten R^1 jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

- geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
- geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
- 5 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, wobei die Substituenten R¹ teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,
- 10 wobei die Substituenten R¹ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R¹, die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder 15 substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet
- 20 und die Variablen n 1 bis 20, m 0, 1, 2 oder 3,
- 25 y 1, 2, 3 oder 4 und z 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (4), worin die Substituenten R Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12 30 C-Atomen, insbesondere 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atomen bedeuten,

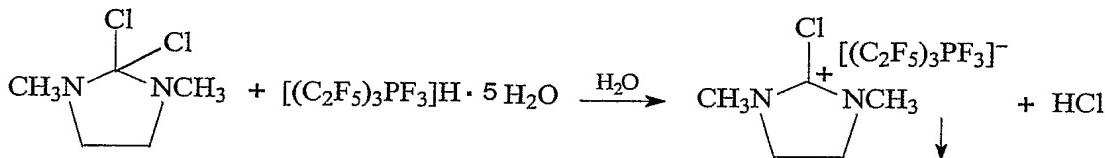
- mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R Wasserstoff sind,
- oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches
- 5 Kation entsteht und
- das Gegenanion A⁻ [CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [(CN)₃C]⁻,
[CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻,
[CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻,
[(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻,
10 [(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻, [CF₃CF₂C(O)O]⁻,
[PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻, [P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻,
[P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻, [P(C₃F₇)₃F₃]⁻,
[P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [P(C₆F₅)₂F₄]⁻,
15 [(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻, [CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₄]⁻,
[BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻, [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻,
[BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)₂]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻,
[B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻, [B(O₂C₆H₄)₂]⁻,
[N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻ oder [NO₃]⁻ bedeutet.
- 20 Ganz besonders sind Verbindungen der Formel (4) bevorzugt, wobei die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder zwei Substituenten R dermaßen miteinander verbunden sind, dass ein Imidazolidinium-Kation entsteht und das
- 25 Gegenanion A⁻ [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [C₂F₅SO₃]⁻,
[(C₂F₅)₃PF₃]⁻, [(C₂F₅)₂PF₄]⁻, [(C₄F₉)₃PF₃]⁻, [(C₃F₇)₃PF₃]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻,
[(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻, [B(C₂F₅)F₃]⁻, [N(CN)₂]⁻,
[N(CF₃)₂]⁻, [N(SO₂CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SCN]⁻ oder [NO₃]⁻ bedeutet.
- 30 Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei 20°C an einem Bruker Avance 250 Spektrometer gemessen. Die Meßfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ^1H : 250,13 MHz, ^{19}F : 235,357 MHz und ^{31}P : 101.254 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

Beispiel 1:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



Zu einer Lösung von 80,0 g (0,473 mol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethyl-imidazolidin in 300 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur 258,6 g (0,482 mol) Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphorsäure Pentahydrat zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit 100 ml Wasser werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 60°C getrocknet. Man erhält 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat in einer Ausbeute von 95,9 % bezogen auf Dichlorimidazolidin.

Smp: 151-152°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.10 s (2CH₃), 3.90 s (2CH₂).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.57 d,m (PF), -79.62 m (CF₃), -81.31 m (2CF₃), -87.03 d,m (PF₂), -115.03 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂);

¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 906 Hz, ²J_{P,F} = 87 Hz, ²J_{P,F} = 105 Hz.

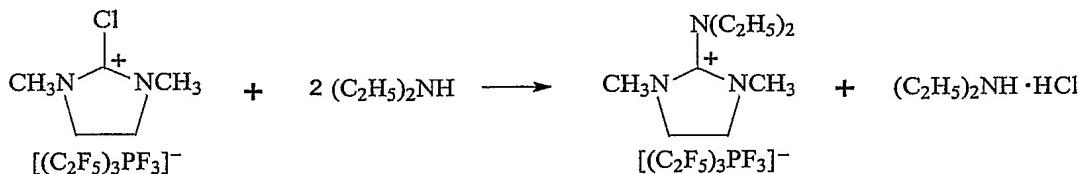
³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄; CD₃CN) : -148.7 d,t,m.

5

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium

tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

10



15

Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 63,5 g (0,868 mol) Diethylamin zu 167,5 g (0,289 mol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend das überschüssige Diethylamin abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

20

Man erhält 169,2 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 95,2 %.

25

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.15 t (2CH₃), 2.90 s (2CH₃), 3.30 q (2CH₂), 3.63 s (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.59 d,m (PF), -79.65 m (CF₃), -81.35 m (2CF₃), -87.03 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF₂) -115.63 dm (2CF₂);

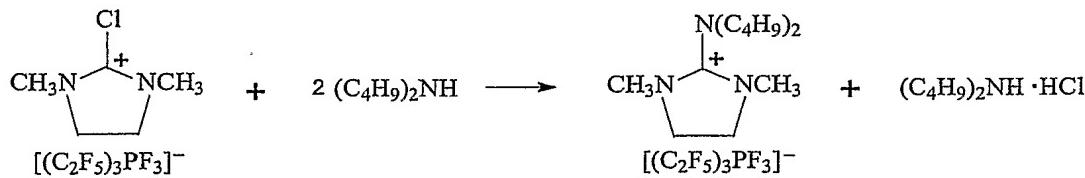
¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 899 Hz, ²J_{P,F} = 87 Hz, ²J_{P,F} = 105 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄; CD₃CN) : -148.9 d,t,m.

30

C) 1,3-Dimethyl-2-dibutylaminoimidazolidinium

tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



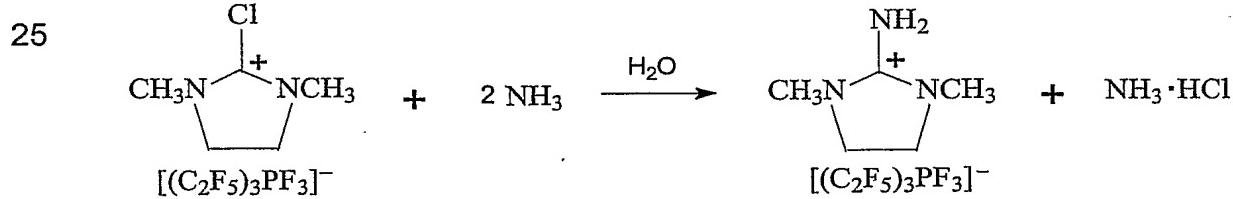
5 Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (103,7 mmol) Dibutylamin zu 20,0 g (34,6 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

10 Man erhält 22,1 g 1,3-Dimethyl-2-dibutylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 95,1 %.

15 Smp.: 36-38°C

20 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 0.92 t (2CH₃), 1.30 m (2CH₂), 1.55 m (2CH₂), 2.91 s (2CH₃), 3.23 d,d (2CH₂), 3.64 s (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.
 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.64 d,m (PF), -79.68 m (CF₃), -81.37 m (2CF₃), -87.04 d,m (PF₂), -115.09 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂);
 $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 89$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.
 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; CD₃CN) : -149.0 d,t,m.

D) 1,3-Dimethyl-2-aminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



25 Zu einer Lösung von 2,0 g (3,46 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat in 5 ml Wasser werden unter Rühren 1,2 g (17,62 mmol) einer 25%igen wässrigen Lösung von Ammoniak bei Raumtemperatur gegeben. Es wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt

und abfiltriert. Der Niederschlag wird mehrmals mit 5 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 50-60°C getrocknet.

Man erhält 1,79 g 1,3-Dimethyl-2-aminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von

5 92,5 %.

Smp.: 67-68°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.87 s (2CH₃), 3.57 s (2CH₂), 6.25 br.s (NH₂).

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.57 d,m (PF), -79.61 m (CF₃), -

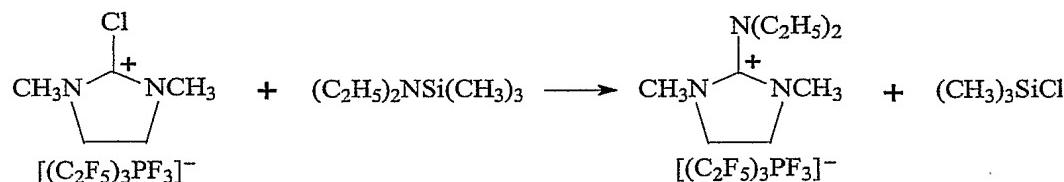
10 81.30 m (2CF₃), -87.03 d,m (PF₂), -115.07 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂);

$^1\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 890 Hz, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 900 Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 86 Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 105 Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; CD₃CN) : -148.9 d,t,m.

E) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium

15 tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



20 Innerhalb von wenigen Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0,30 g (2,06 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin zu 1,0 g (1,73 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat in 15 ml Chloroform gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur und 30 Minuten bei 40-50°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert und der erhaltene Rückstand unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

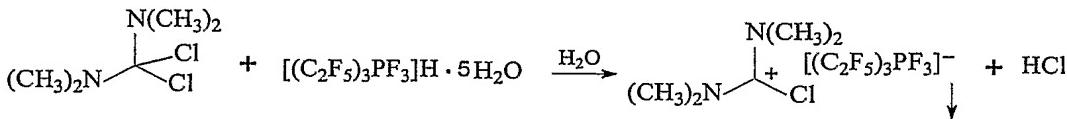
25 Man erhält 0,99 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 93,0 %.

30 Smp.: 34-35°C

Die NMR-Spektren sind identisch zu denjenigen aus Beispiel 1B.

Beispiel 2:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat



5

Zu einer Lösung von 20,0 g (0,117 mol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 100 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur 63,9 g (0,119 mol) Tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphorsäure Pentahydrat zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert.

10

Nach mehrmaligem Waschen mit 50 ml Wasser werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 60°C getrocknet. Man erhält 63,4 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 93,3 %.

Smp.: 102-103°C

15

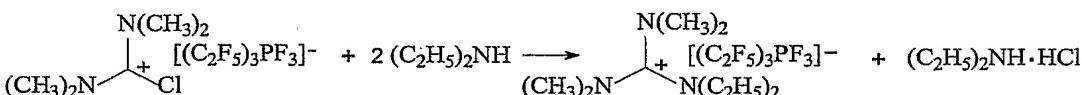
¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN): 3.24 s (4CH₃).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.57 d,m (PF), -79.62 m (CF₃), -81.31 m (2CF₃), -87.01 d,m (PF₂), -115.06 dm (CF₂) -115.60 dm (2CF₂); ¹J_{P,F} = 889 Hz, ¹J_{P,F} = 901 Hz, ²J_{P,F} = 85 Hz, ²J_{P,F} = 108 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; CD₃CN) : -149.0 d,t,m.

20

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat



25

Innerhalb von 5 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 4,53 g (61,9 mmol) Diethylamin zu 12,0 g (20,7 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend das überschüssige Diethylamin abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 30 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

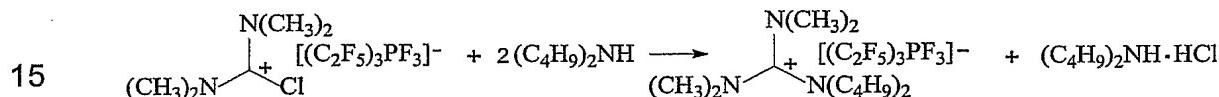
30

Man erhält 12,1 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 94,7 %.

Smp.: 28-30°C.

- 5 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.12 t (2CH₃), 2.85 s (2CH₃), 2.87 s (2CH₃), 3.20 m (2CH₂), $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.
 10 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.57 d,m (PF), -79.63 m (CF₃), -81.32 m (2CF₃), -87.0 d,m (PF₂), -115.01 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); $^1J_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 105$ Hz.
 10 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; CD₃CN) : -148.9 d,t,m.

C) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat



- Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (103,7 mmol) Dibutylamin zu 20,0 g (34,4 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

25 Man erhält 22,6 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 97,5 %.

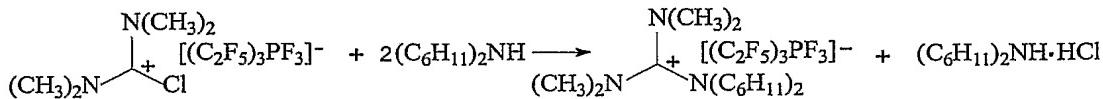
^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 0.90 t (2CH₃), 1.20-1.70 m (4CH₂), 2.87 s (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 3.12 m (2CH₂), $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

30 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.62 d,m (PF), -79.67 m (CF₃), -81.36 m (2CF₃), -87.01 d,m (PF₂), -115.09 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); $^1J_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN): -148.9 d,t,m.

D) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dicyclohexylguanidinium
tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

5



Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 18,7 g (103,1 mmol) Dicyclohexylamin zu 20,0 g (34,4 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dicyclohexylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

15

Man erhält 22,8 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dicyclohexylguanidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 91,3 %.

Smp.: 68-70°C

20

^1H NMR (Referenz: TMS; CD_3CN): 1.20-2.10 m (10 CH_2), 3.24 s (4 CH_3), 6.26 t (2 CH), $J_{\text{H},\text{H}} = 45.5$ Hz.

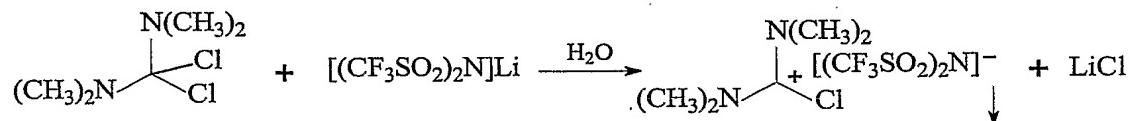
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN): -43.64 d,m (PF), -79.70 m (CF_3), -81.40 m (2CF_3), -87.05 d,m (PF_2), -115.13 dm (CF_2) -115.69 dm (2CF_2); $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 898$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 87$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 107$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN): -148.9 d,t,m.

25

Beispiel 3:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid



30

Zu einer Lösung von 80,0 g (0,468 mol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 300 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur 134,1 g

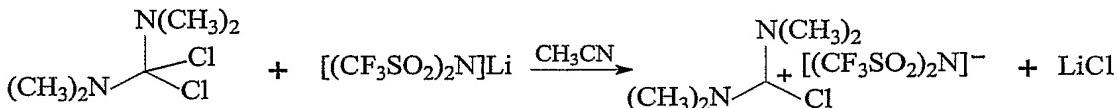
(0,467 mol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid in 200 ml Wasser zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit 100 ml Wasser werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 50°C getrocknet. Man erhält 165,5 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 85,1 %.
Smp.: 68-70°C.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.24 s (4CH₃).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -78.87 s (2CF₃).

10

B) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid

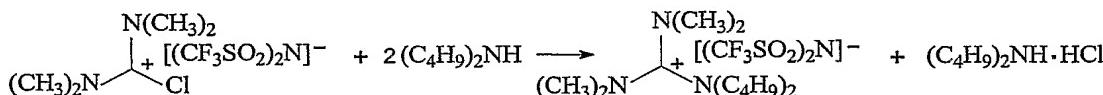


15 Zu einer Lösung von 0,5 g (2,92 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 4 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,84 g (2,92 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid in 4 ml Acetonitril zugegeben. Es wird 12 Stunden gerührt und anschließend der Feststoff LiCl abfiltriert. Acetonitril wird abdestilliert. Die entstandenen Kristalle werden im Vakuum von 10.0 Pa bei 50°C getrocknet. Man erhält 1,2 g
20 Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 98,8 %.

Die Verbindung zeigt identische NMR-Spektren wie unter 3.A) hergestellt.

25

C) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium
bis(trifluormethansulfonyl)imid



30

Innerhalb von 20 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 141,3 g (1,1 mol) Dibutylamin zu 151,4 g (0,364 mol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2

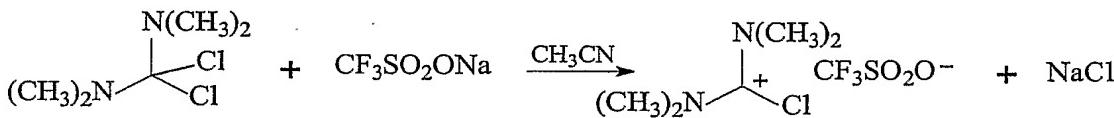
Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

- 5 Man erhält 183,1 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 98,9 %.
 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 0.90 t (2CH₃), 1.20-1.70 m (4CH₂), 2.87 s (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 3.12 m (2CH₂), $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz.
 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -78.97 s (2CF₃).

10

Beispiel 4:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat



15

Zu einer Lösung von 2,0 g (11,7 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 20 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 2,01 g (11,7 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat in 20 ml Acetonitril zugegeben. Es wird eine Stunde gerührt und 40 ml Diethylether zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren wird anschließend der Feststoff NaCl abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa getrocknet. Man erhält 3,29 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,8 %.

20

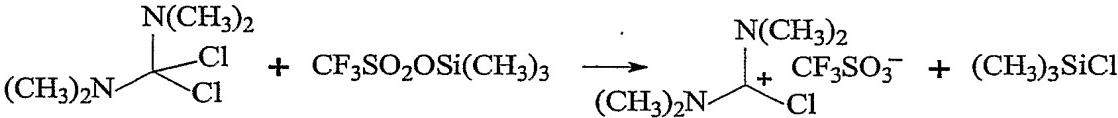
25

Smp.: 93-96°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.24 s (4CH₃).

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -77.91 s (CF₃).

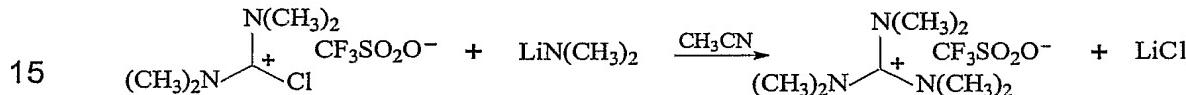
B) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat



30

- Zu 0,86 g (3,87 mmol) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, hergestellt durch Reaktion von 0,42 g Trimethylchlorsilan mit 0,58 g Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur, werden 0,5 g (2,92 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan bei Raumtemperatur zugegeben. Die
 5 Reaktionsmischung wird 5 Minuten gerührt und anschließend alle flüchtigen Produkte im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet. Man erhält 0,82 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,7 %.
- 10 Smp.: 175-177°C
 Die NMR-Spektren sind identisch zu denen von Beispiel 4.A).

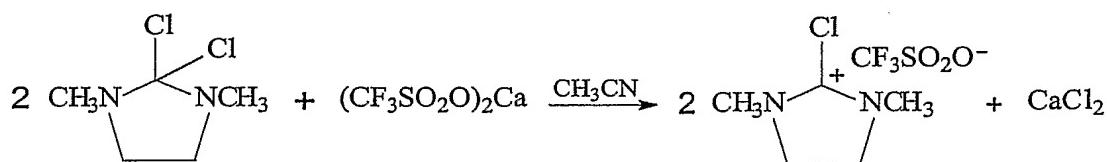
C) Hexamethylguanidinium trifluormethansulfonat



- Zu 1,26 g (4,42 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat in 20 ml Acetonitril werden bei Raumtemperatur 0,225 g (4,41 mmol) Lithiumdimethylamid zugegeben. Die
 20 Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum (8.0 Pa) getrocknet.
 Man erhält 1,25 g Hexamethylguanidinium trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 96,7 %.
- 25 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.89 s (6CH₃).
 ^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -77.90 s (CF₃).

Beispiel 5:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium trifluormethansulfonat



5 Zu einer Lösung von 5,0 g (29,6 mmol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethylimidazolidin
 10 in 80 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 5,0 g (14,8 mmol) Calciumtrifluormethansulfonat zugegeben. Es wird 12 Stunden gerührt und anschließend der Feststoff CaCl_2 abfiltriert. Acetonitril wird abdestilliert und der Rückstand mit 40 ml Diethylether gewaschen. Die entstandenen Kristalle werden im Vakuum von 10.0 Pa getrocknet. Man erhält 8,28 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,9 %.

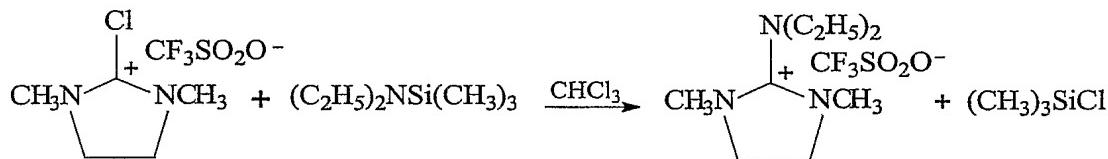
Smp.: 62-63°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.10 s (2CH_3), 3.90 s (2CH_2).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -77.88 s (CF_3).

15

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium trifluormethansulfonat



20

Innerhalb von wenigen Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0,62 g (4,27 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin zu 1,0 g (3,54 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium trifluormethansulfonat in 15 ml Chloroform gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur und 30 Minuten bei 40-50°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert und der erhaltene Rückstand unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

Man erhält 1,11 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium trifluormethansulfonat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 98,2 %.

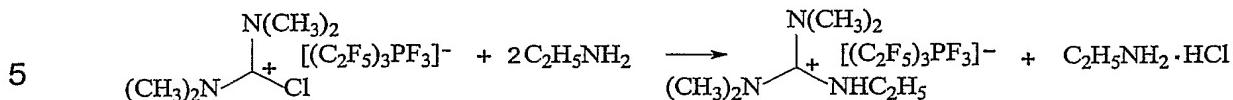
25

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.17 t (2CH_3), 2.92 s (2CH_3), 3.32 q (2CH_2), 3.65 s (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.02 s (CF_3).

30

**Beispiel 6: N,N,N',N'-Tetramethyl-N''-ethylguanidinium
tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat**



Zu 43,20 g (74,4 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat, hergestellt analog zu Beispiel 2.A), werden 24,0 g einer wässrigen Lösung (70%) von Ethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 60°C getrocknet. Man erhält 42,1 g der Flüssigkeit N,N,N',N'-Tetramethyl-N''-ethylguanidinium tris(pentafluoreethyl)-trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 96,0 %.

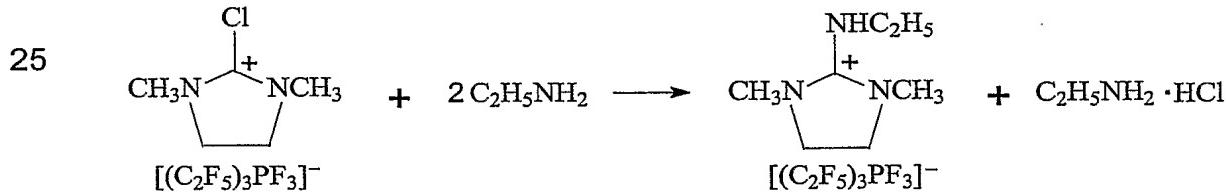
15 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.21 t (CH₃), 2.21 s (4CH₃), 3.21 d,q (CH₂), 5.80 br.s (NH), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.57 d,m (PF), -79.66 m (CF₃), -81.36 m (2CF₃), -86.97 d,m (PF₂), -115.05 dm (CF₂) -115.60 dm (2CF₂);

$^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 83$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

20 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; CD₃CN) : -148.9 d,t,m.

**Beispiel 7: 1,3-Dimethyl-2-ethylaminoimidazolidinium
tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat**



Zu 4,07 g (7,03 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluoreethyl)trifluorphosphat, hergestellt analog zu Beispiel 1.A), werden 2,31 g einer wässrigen Lösung (70%) von Ethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

Man erhält 3,76 g der Flüssigkeit 1,3-Dimethyl-2-ethylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von

5 91,1 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.25 t (CH₃), 2.96 s (2CH₃), 3.45 q (CH₂), 3.59 s (2CH₂), $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -43.63 d,m (PF), -79.73 m (CF₃), -

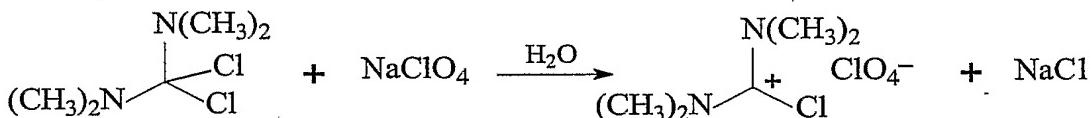
81.42 m (2CF₃), -87.07 d,m (PF₂), -115.07 dm (CF₂) -115.67 dm (2CF₂);

10 $^1J_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H₃PO₄ ; CD₃CN) : -148.9 d,t,m.

Beispiel 8:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium perchlorat



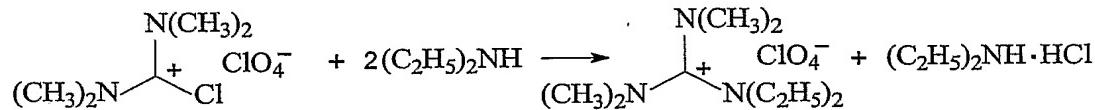
Zu einer Lösung von 5,00 g (29,2 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 20 ml Wasser werden 3,60 g Natriumperchlorat in 10 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde unter Eiskühlung gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert und mit 10 ml Eiswasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

Man erhält 6,64 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium perchlorat, das entspricht einer Ausbeute von 94,0 %.

Smp.: 97-99 °C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.27 s (4CH₃).

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium perchlorat

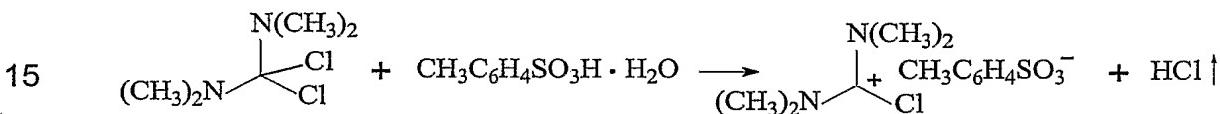


Zu 5,00 g (21,3 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium perchlorat werden 3,42 g (46,8 mmol) Diethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 20 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die Flüssigkeit wird anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet. Man erhält 5,17 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium perchlorat, das entspricht einer Ausbeute von 89,6 %.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.15 t (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 2.91 s (2CH₃), 3.23 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.2 Hz.

Beispiel 9:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tosylat

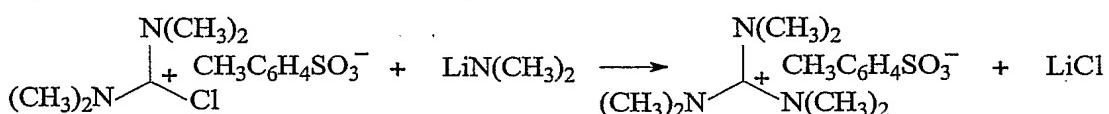


3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan und 3,33 g (17,5 mmol) p-Toluolsulfinsäure Monohydrat werden gemischt. Die Mischung wird innerhalb von 30 min auf 100°C erhitzt und anschließend ein Vakuum von 7 Pa über eine Stunde angelegt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erhält man 5,25 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tosylat, das entspricht einer Ausbeute von 97,8 %.

20 Smp.: 122-126°C

25 ¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.33 s (CH₃), 3.24 s (4CH₃), 7.15, 7.18 (A,B; 2H), 7.58, 7.62 (A,B; 2H).

B) Hexamethylguanidinium tosylat



30 1,50 g (4,89 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tosylat und 0,25 g (4,90 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 15 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5

Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

- 5 Man erhält 1,49 g Hexamethylguanidinium tosylat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 96,6 %.

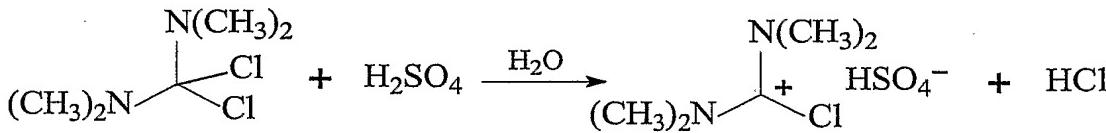
Smp.: 103-104°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.33 s (CH₃), 2.86 s (6CH₃), 7.13, 7.16 (A,B; 2H), 7.57, 7.61 (A,B; 2H).

10

Beispiel 10:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium hydrogensulfat



Zu einer Lösung von 5,65 g (33,0 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 30 ml Wasser werden 3,24 g (33 mmol) Schwefelsäure unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Verbindungen werden im

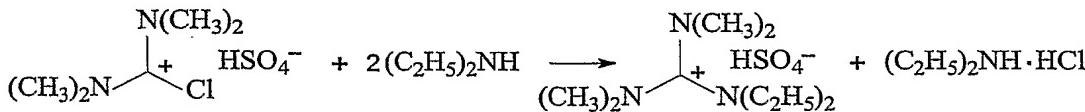
20 Vakuum (7.0 Pa) entfernt.

Man erhält 7,68 g hochviskoses Bis(dimethylamino)chlorcarbenium hydrogensulfat, das entspricht einer nahezu quantitativen Ausbeute.

^1H NMR (Referenz: TMS ; D₂O) : 3.05 s (4CH₃).

25

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium hydrogensulfat



Zu 6,00 g (25,8 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium hydrogensulfat werden 4,20 g (57,4 mmol) Diethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 50 ml Wasser zugegeben. Die

30

organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

5

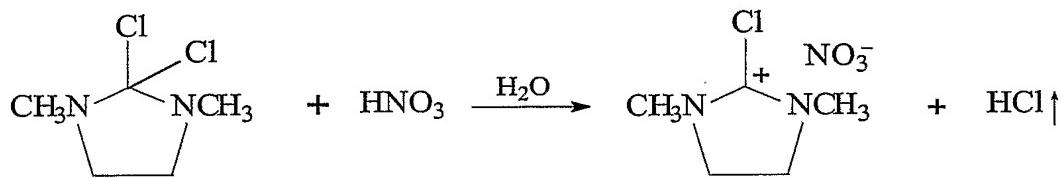
Man erhält 5,7 g viskoses N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium hydrogensulfat, das entspricht einer Ausbeute von 82,0 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; D₂O) : 0.99 t (2CH₃), 2.77 s (4CH₃), 3.13 m (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz.

10

Beispiel 11:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium nitrat



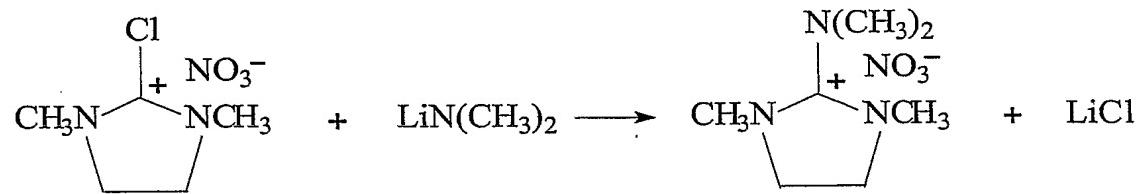
Zu 3,77 g (22,3 mmol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethylimidazolidin werden unter intensivem Rühren 2,34 g (24,1 mmol) einer 65%igen Salpetersäure zugegeben. An diese Reaktionsmischung wird zunächst bei Raumtemperatur für eine Stunde ein Vakuum von 4 kPa und 20 min ein Vakuum von 7 Pa angelegt. Nach Kühlung mit einem Eisbad wird nochmals 6 Stunden ein Vakuum von 7 Pa angelegt. Man erhält 3,7 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium nitrat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 85,1%.

20

^1H NMR (Referenz: TMS ; D₂O) : 3.05 s (2CH₃), 3.89 s (2CH₂).

25

B) 1,3-Dimethyl-2-dimethylaminoimidazolidinium nitrat



30

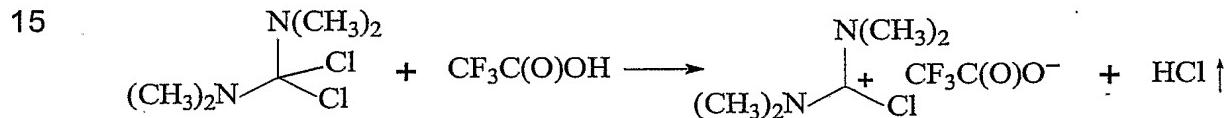
3,00 g (15,34 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium nitrat und 0,78 g (15,29 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 20 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

Man erhält 2,91 g 1,3-Dimethyl-2-dimethylaminoimidazolidinium nitrat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 92,2 %.

10 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN): 2.96 s (2CH₃), 2.99 s (2CH₃), 3.63 s (2CH₂).

Beispiel 12:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluoracetat



Zu 3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan werden unter Rühren 2,1 g (18,4 mmol) Trifluoressigsäure zugegeben. Die Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird im Vakuum bei 7 Pa und 60°C getrocknet. Man erhält 4,19 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluoracetat als sehr viskoses Öl, das entspricht einer Ausbeute von 96,1%.

25 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.27 s (4CH₃).

^{19}F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -75.63 s (CF₃).

B) Hexamethylguanidinium trifluoracetat



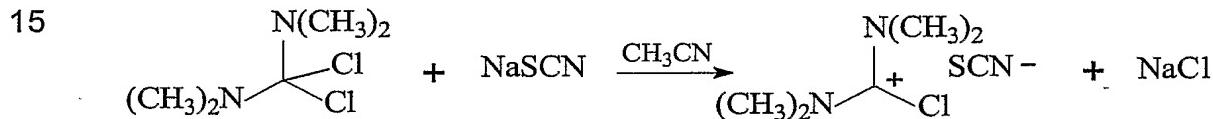
1,85 g (7,44 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluoracetat und 0,38 g (7,45 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 15 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

Man erhält 1,81 g Hexamethylguanidinium trifluoracetat als viskoses Öl, das entspricht einer Ausbeute von 99,2 %.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.89 s (6CH₃).
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -75.56 s (CF₃).

Beispiel 13:

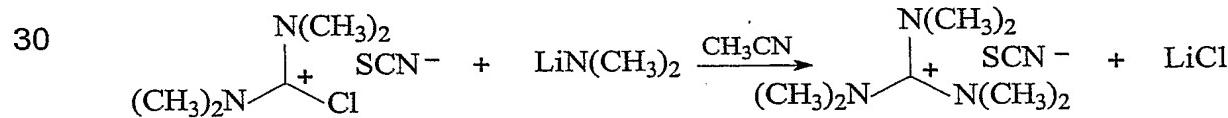
A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium thiocyanat



Zu einer Lösung von 3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 50 ml Acetonitril werden 2,84 g (35,0 mmol) Natriumthiocyanat bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden gerührt und anschließend der Niederschlag NaCl abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Destillation des Dichlormethans wird bei 60°C und 7 Pa getrocknet. Man erhält 2,99 g der Flüssigkeit Bis(dimethylamino)chlorcarbenium thiocyanat, das entspricht einer Ausbeute von 88,2%.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.27 s (4CH₃).

B) Hexamethylguanidinium thiocyanat



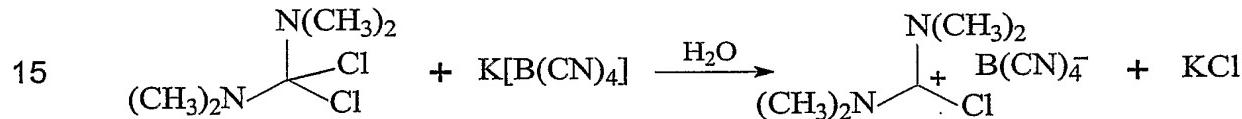
1,00 g (5,16 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium thiocyanat und 0,26 g (5,10 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 10 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 2 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

Man erhält 0,99 g Hexamethylguanidinium thiocyanat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 94,8 %.

10 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.89 s (6CH₃).

Beispiel 14:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tetracyanoborat



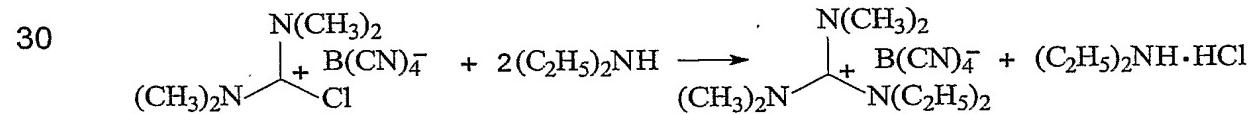
Zu einer Lösung von 12,0 g (77,9 mmol) Kaliumtetracyanoborat in 200 ml Wasser, werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (78,3 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten gerührt und mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Anschließend wird der Niederschlag KCl abfiltriert und mehrmals mit 30 ml Eiswasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden 3 Stunden im Vakuum von 7 Pa und 60°C im Ölbad getrocknet.

20 Man erhält 13,4 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tetracyanoborat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 68,7 %.

25 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.27 s (4CH₃).

^{11}B NMR (Referenz: BF₃·Et₂O -external; CD₃CN) : -38.59 s.

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium tetracyanoborat



Zu 12,0 g (47,9 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tetracyanoborat werden unter Rühren und Kühlung 10,5 g (143,6 mmol) Diethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach 30 ml Wasser zugegeben. Die untere Phase wird abgetrennt und es wird mit 30 ml Dichlormethan verdünnt. Die organischen Phasen werden anschließend mehrmals mit 30 ml Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand 3 Stunden im Vakuum von 7 Pa bei 60°C getrocknet.

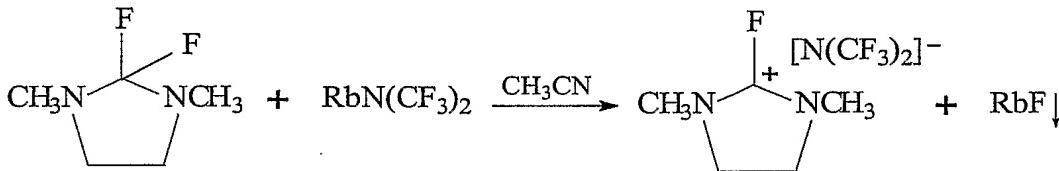
Man erhält 13,4 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium tetracyanoborat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 97,4 %.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.15 t (2CH₃), 2.88 s (2CH₃), 2.90 s (2CH₃), 3.23 m (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.2 Hz.

¹¹B NMR (Referenz: BF₃·Et₂O -external; CD₃CN) : -38.58 s.

15 Beispiel 15:

A) 1,3-Dimethyl-2-fluorimidazolidinium bis(trifluormethyl)imid



Zu einer Lösung von 0,73 g (3,10 mmol) RbN(CF₃)₂, hergestellt aus der Umsetzung von 0,32 g RbF mit 0,96 g Trifluormethansulfonylfluorid, bekannt aus EP 1081129 B1, in 7 ml trockenem Acetonitril wird eine Lösung von 0,46 g (3,37 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-difluorimidazolidin in 4,57 g trockenem Acetonitril unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. 1,3-Dimethyl-2,2-difluorimidazolidin wurde analog zu der Beschreibung aus A.A. Kolomeitcev et al., J. of Fluorine Chem. 103 (2000) 159-162 durch Reaktion von 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin mit KF in Acetonitril erhalten. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt und anschließend RbF unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert und mehrmals mit 3 ml trockenem Acetonitril gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum

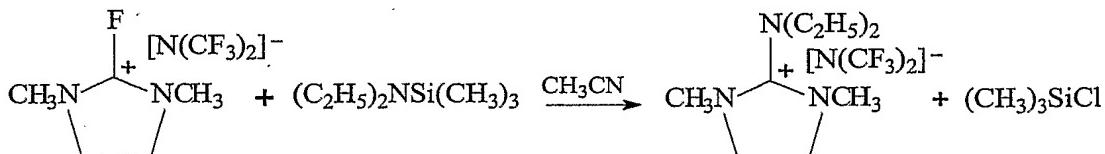
bei 0°C abdestilliert und getrocknet. Man erhält 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.96 br. s (2CH₃), 3.87 br. s (2CH₂).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -36.42 s (2CF₃), -53.74 s (CF).

5

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid



10

Zu einer Lösung von 0,83 g (3,10 mmol) 1,3-Dimethyl-2-fluorimidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid in 10 ml trockenem Acetonitril, werden 0,50 g (3,44 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin innerhalb von 5 Minuten unter Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei 0°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht.

15

Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7,0 Pa und Raumtemperatur getrocknet.

Man erhält 0,59 g 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 59,4 %.

20

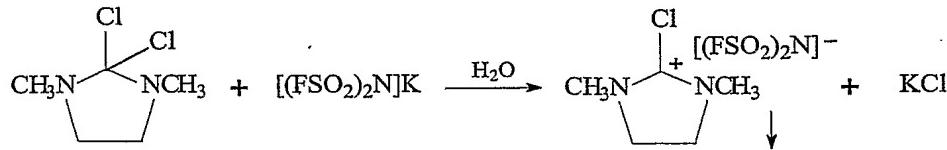
¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.13 t (2CH₃), 2.91 s (2CH₃), 3.30 q (2CH₂), 3.66 s (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -35.96 s (2CF₃).

Beispiel 16:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid

25



30

Zu einer Lösung von 3,0 g (17,7 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin in 15 ml Wasser wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 3,9 g (17,8 mmol) Kalium Bis(fluorsulfonyl)imid in 20 ml Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt und

anschließend der Rückstand abfiltriert, mit 20 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 60°C getrocknet.

Man erhält 5,15 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium

Bis(fluorsulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 92,7 %.

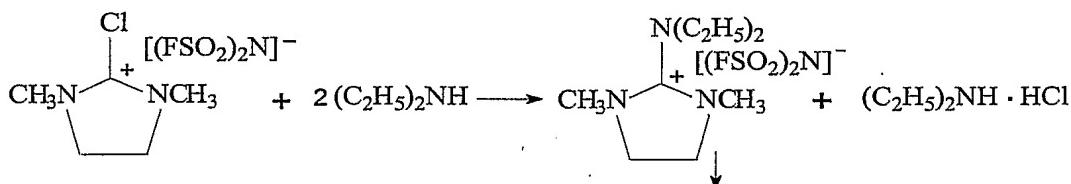
5 Smp.: 129-130°C

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.13 s (2CH₃), 3.94 s (2CH₂).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : 52.38 s (2SO₂F).

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid

10



Zu 2,0 g (6,38 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium

15 Bis(fluorsulfonyl)imid werden 1,4 g (19,14 mmol) Diethylamin unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Minuten gerührt und 10 ml Wasser zugegeben. Nach 5 Minuten wird der Rückstand abfiltriert und mehrmals mit 10 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 60°C getrocknet.

20 Man erhält 2,15 g 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium

Bis(fluorsulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 96,2 %.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 1.17 t (2CH₃), 2.92 s (2CH₃), 3.32 q (2CH₂), 3.66 s (2CH₂), ³J_{H,H} = 7.1 Hz.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : 52.38 s (2SO₂F).

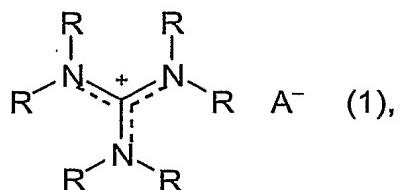
25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen der Formel (1)

5



10

worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben,

15 wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet, wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können

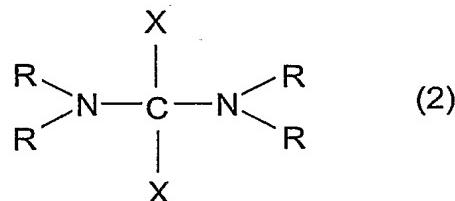
20 und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können,

25 wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet und

30

A^- ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist,

5 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (2)



10 worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,

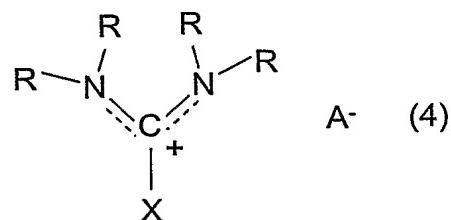
mit einer Verbindung der Formel (3)

15 $Kt^+ A^-$ (3),

worin A^- eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und Kt^+ ein Proton, R''_3Si , Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann,

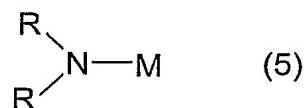
20 wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

und anschließender Reaktion der erhaltenen Verbindung der Formel (4)



25 wobei die Substituenten R, X und A^- eine bei Formel (1) oder (2) angegebene Bedeutung haben,

30 mit Verbindungen der Formel (5)



wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und

5

M Wasserstoff, $\text{R''}_3\text{Si}$, ein Alkali- oder Erdalkalimetall und R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel $\text{Kt}^+ \text{A}^-$ (3) eingesetzt werden, worin Kt^+ eine bei Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und A^- aus der Gruppe
- 15 $[\text{R}^1\text{OSO}_3]^-$, $[\text{R}^1\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}^F\text{SO}_3]^-$, $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$,
 $[(\text{R}^F\text{SO}_2)(\text{R}^F\text{CO})\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[(\text{FSO}_2)_3\text{C}]^-$, $[\text{R}^1\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}^F\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_{n}\text{F}_{2n+1-m}\text{H}_m)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[\text{R}^1{}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$,
 $[\text{R}^1\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{R}^F{}_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^F\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{BF}_{4-z}\text{R}^F{}_z]^-$, $[\text{BF}_{4-z}(\text{CN})_z]^-$,
 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{OR}^1)_4]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[(\text{CN}_3)\text{C}]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$,
 $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{SCN}]^-$ und $[\text{NO}_3]^-$ ausgewählt wird,
- 20 worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
- 25 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,
- 30 wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

- wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^F , die nicht α -ständig zu dem Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können oder eine Endgruppe R'-O-SO₂- oder R'-O-C(O)- besitzen können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,
- worin die Substituenten R^1 jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,
wobei die Substituenten R^1 teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,
wobei die Substituenten R^1 paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^1 , die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -

PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder
 5 unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet und die Variablen
 n 1 bis 20,
 m 0, 1, 2 oder 3,
 y 0, 1, 2, 3 oder 4 und
 10 z 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass A⁻ aus der Gruppe

[CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [(CN)₃C]⁻,
 15 [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻,
 [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻,
 [(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻,
 [(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻,
 [CF₃CF₂C(O)O]⁻, [PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻,
 20 [P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻,
 [P(C₃F₇)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻,
 [P(C₆F₅)₂F₄]⁻, [(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻,
 [CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₄]⁻, [BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻,
 [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻, [BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)₂]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻,
 25 [B(CF₃)₄]⁻, [B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻,
 [B(O₂C₆H₄)₂]⁻, [N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻ oder [NO₃]⁻ ausgewählt wird.

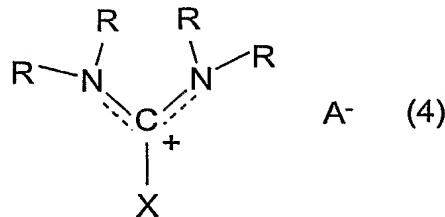
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Dihalogenverbindungen der Formel (2) nach Anspruch 1 der Substituent X Fluor oder Chlor bedeutet.
 30

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der Formel (5) nach Anspruch 1 der Substituent R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff,
5 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen oder gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, hat.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens in Wasser durchgeführt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens bei Temperaturen von 0° bis 150°C durchgeführt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Stufe des Verfahrens in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 25 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens bei Temperaturen von -50° bis 150°C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 30 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei

einer Temperatur durchgeführt wird, bei der mindestens eine Komponente flüssig ist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
 5 dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens in
 einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 10 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und
 12, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei
 Temperaturen von -50° bis 150°C durchgeführt wird.
- 15 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
 dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens in
 Wasser durchgeführt wird.
- 20 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und
 14, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei
 Temperaturen von 0° bis 150°C durchgeführt wird.

- 25 16. Verbindungen der Formel (4),



- 25 worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die
 Bedeutung von
 Wasserstoff,
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
 30 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-
 Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein
 kann, haben,

- wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,
- wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder
- 5 Doppelbindung miteinander verbunden sein können
- und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-,
- 10 -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,
- 15 X F, Cl oder Br bedeutet mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind und A⁻ aus der Gruppe
- [R¹OSO₃]⁻, [R¹SO₃]⁻, [R^FSO₃]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(R^FSO₂)₂N]⁻,
- 20 [(R^FSO₂)(R^FCO)N]⁻, [(R^FSO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [R¹CH₂C(O)O]⁻, [R^FC(O)O]⁻, [P(C_nF_{2n+1-m}H_m)_yF_{6-y}]⁻, [P(C₆F₅)_yF_{6-y}]⁻, [R¹₂P(O)O]⁻, [R¹P(O)O₂]²⁻, [R^F₂P(O)O]⁻, [R^FP(O)O₂]²⁻, [BF_{4-z}R^F_z]⁻, [BF_{4-z}(CN)_z]⁻, [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(OR¹)₄]⁻, [N(CN)₂]⁻, [(CN₃)C]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [SiF₆]²⁻, [ClO₄]⁻, [SCN]⁻ und [NO₃]⁻ ausgewählt wird,
- 25 wobei [CF₃SO₃]⁻ ausgenommen ist und worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
- 30 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,

wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder
5 Doppelbindung miteinander verbunden sein können und
wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte
Kohlenstoffatome des Substituenten R^F, die nicht α -ständig zu dem
Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen,
ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -
10 NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können oder eine Endgruppe R'-O-
SO₂- oder R'-O-C(O)- besitzen können, wobei R' nicht fluoriertes,
teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder
teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes
oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter
15 Heterocyclus bedeutet,

worin die Substituenten R¹ jeweils unabhängig voneinander die
Bedeutung von
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
20 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer
oder mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und einer
oder mehreren Dreifachbindungen,
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-
25 Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein
kann,

wobei die Substituenten R¹ teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen
substituiert sein können und

Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

30 wobei die Substituenten R¹ paarweise durch Einfach- oder
Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R¹, die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet und die Variablen

n 1 bis 20,
m 0, 1, 2 oder 3,
y 1, 2, 3 oder 4 und
z 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

17. Verbindungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen bedeuten,
mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R Wasserstoff sind oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches Kation entsteht und das Gegenanion A⁻

[CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [(CN)₃C]⁻, [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻,
[CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻, [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻,
[(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻,
[(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻,
[CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻, [CF₃CF₂C(O)O]⁻, [PF₆]⁻,
[P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻, [P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻,
[P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻, [P(C₃F₇)₃F₃]⁻,

[P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻, [P(C₆F₅)₂F₄]⁻,
[(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻, [CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₄]⁻,
[BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻, [BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻,
[BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)₂]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻, [B(CF₃)₄]⁻,
5 [B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻, [B(O₂C₆H₄)₂]⁻,
[N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻ oder [NO₃]⁻
bedeutet.

10

15

20

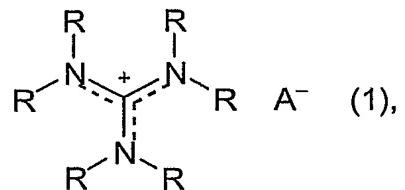
25

30

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen der Formel (1)

5



10

wobei die Substituenten R eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und A⁻ ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist, sowie Zwischenverbindungen aus diesem Verfahren.

15

20

25

30